



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09255711 A**(43) Date of publication of application: **30 . 09 . 97**(51) Int. Cl. **C08F 4/64**
C08F 10/00(21) Application number: **08072819**(22) Date of filing: **27 . 03 . 96**(71) Applicant: **mitsui petrochem ind ltd**(72) Inventor: **SUGIMURA KENJI****(54) OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND
PROCESS FOR POLYMERIZING OLEFIN****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a highly active olefin polymn. catalyst having an easily controllable activity.

SOLUTION: This catalyst comprises a transition metal compd. of the group IVB, a Lewis acid or an ionic compd., an aryloxy compd. represented by the formula: $MR^1R^2R^3$ (wherein M is an atom of the group III; R^1 is a 2C or higher alkyl, etc.; and R^2 and R^3 are each H, a 2C or higher alkyl, etc.), and a phenol deriv. represented by formula II (wherein R^4 to R^8 are each H, an alkyl, an aryl, an alkoxy, an aryloxy, etc.). In this process, an olefin is polymerized in the presence of the catalyst.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

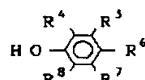
(A)

周期率表第IV族の
遷移金属化合物

(B)

 $M R^1 R^2 R^3$

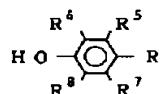
M: 周期率表第III族の原子
 R^1 : 炭素数2以上の7つの基
 R^2, R^3 : 炭素数2以上の7つの基、
 水素原子



$R^4 \sim R^8$: 7つの基、水素原子

ルイス酸または
イオン性化合物

オレフィン



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-255711

(43)公開日 平成9年(1997)9月30日

(51)Int.Cl.⁶C 0 8 F 4/64
10/00

識別記号

MFG

庁内整理番号

F I

C 0 8 F 4/64
10/00

MFG

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 22 頁)

(21)出願番号 特願平8-72819

(22)出願日 平成8年(1996)3月27日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 杉 村 健 司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

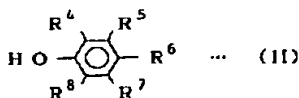
(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57)【要約】

【課題】高活性であり、かつ活性のコントロールが容易なオレフィン重合用触媒を提供すること。

【解決手段】(A)第IVB族の遷移金属化合物と、(B)ルイス酸またはイオン性化合物と、(C)式(I)で表される有機金属化合物と、(D)式(II)で表されるフェノール誘導体とから形成されるオレフィン重合用触媒。前記触媒の存在下にオレフィンを重合するオレフィンの重合方法。

【化1】

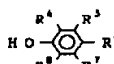
M R¹ R² R³ ... (I)

(式中、Mは周期律表第III族の原子、R¹は炭素原子数が2以上のアルキル基等、R²、R³は、水素原子、炭素原子数が2以上のアルキル基等、R⁴～R⁸は、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、水素原子等)

(A) 遷移金属成分

第IVB族の
遷移金属化合物

(B) 有機金属成分

M R¹ R² R³M: 周期律表第III族の原子
R¹: 炭素原子数以上のアルキル基
R², R³: 炭素原子数以上のアルキル基、
水素原子R⁴～R⁸: アルキル基、水素原子ルイス酸または
イオン性化合物

オレフィン

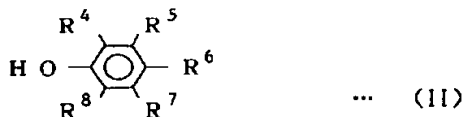
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 周期律表第IV族の遷移金属化合物と、(B) ルイス酸またはイオン性化合物と、(C) 下記式 (I) で表される有機金属化合物と、



(式中、Mは周期律表第III族の原子を示し、R¹は炭素原子数が2以上のアルキル基またはアリール基を示し、R²およびR³は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が2以上のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、水素原子またはハロゲン原子を示す。)

(D) 下記式 (II) で表されるフェノール誘導体と
【化1】



(式中、R⁴～R⁸は互いに同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアリールシリル基、水素原子またはハロゲン原子を示す。) から形成されることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項2】 請求項1に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】 ジルコノセンなどのメタロセンと、有機ホウ素化合物などのルイス酸またはイオン性化合物とからなる触媒 (以下「メタロセン-イオン性化合物触媒」ということがある。) を用いてオレフィンを重合させる際には、通常トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウムが併用される。このアルキルアルミニウムは、重合系中の触媒毒となる不純物を除去する働きをする物質 (スカベンジャー) であり、高活性を発現させるために重合系に添加されている。また、触媒成分として使用されるメタロセンがジハライドである場合には中心金属をアルキル化するためのアルキル化剤としても使用される。

【0003】 このようなメタロセン-イオン性化合物触媒と、アルキルアルミニウムとを併用するオレフィンの重合方法としては、たとえば特開平3-179005号公報には、中性メタロセン化合物と、アルキルアルミニウムと、ルイス酸とからなる触媒の存在下にオレフィンを重合することが記載され、特開平3-207704号公報には、中性メタロセン化合物およびイオン性化合物

から生成されるメタロセン触媒と、アルキルアルミニウム-オレフィン混合物と混合することを含むオレフィンの重合方法が記載され、特表平5-505838号公報には、プロトン反応性の置換基を有するビス (シクロペンタジエニル) 第IV族金属化合物と、供与可能なプロトンを有するカチオンおよび活性化剤化合物との反応生成物と、第IIIA族元素化合物を含む触媒の存在下にオレフィンを重合することが記載されている。

【0004】 しかしながら、前記特表平5-505838号公報に、重合時に余りに多量の第IIIA族元素化合物を用いると、イオン性メタロセン触媒成分の生産性が抑制されると記載され、また、Journal of Organometallic Chemistry 497 (1995) 55-59に、過剰のトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムの共存下では、触媒が被毒されて重合活性が低下すると記載されているように、メタロセン-イオン性化合物触媒の高活性を発現させるために用いられるアルキルアルミニウム (スカベンジャー) は、その有効な使用濃度範囲が非常に狭く、重合活性を高く維持することが難しいという問題がある。

【0005】 本発明者はこのような従来技術における問題点に鑑み鋭意検討した結果、スカベンジャーとして特定の有機金属化合物と特定のフェノール誘導体を用いると、広い濃度範囲で高い重合活性を発現させられることを見出して本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の目的】 本発明は、高活性であり、かつ広い濃度範囲で高い重合活性を発現することができるスカベンジャーを含むオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0007】

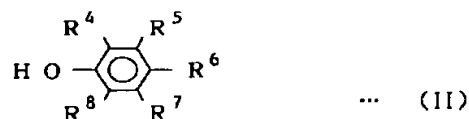
【発明の概要】 本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A) 周期律表第IV族の遷移金属化合物と、(B) ルイス酸またはイオン性化合物と、(C) 下記式 (I) で表される有機金属化合物と、
 $MR^1R^2R^3 \quad \dots (I)$

(式中、Mは周期律表第III族の原子を示し、R¹は炭素原子数が2以上のアルキル基またはアリール基を示し、R²およびR³は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が2以上のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、水素原子またはハロゲン原子を示す。)

(D) 下記式 (II) で表されるフェノール誘導体と

【0008】

【化2】



【0009】(式中、 $R^1 \sim R^8$ は互いに同一でも異なっているとしてもよく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアリールシリル基、水素原子またはハロゲン原子を示す。)から形成されることを特徴としている。

【0010】本発明のオレフィンの重合方法は、前記オレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。本発明のオレフィン重合用触媒は、高活性であり、かつスカベンジャーとして用いられる有機金属化合物およびフェノール誘導体は、広い濃度範囲で高い重合活性を発現する。また、本発明のオレフィン重合用触媒は、分子量が高い重合体を得ることができ、炭素原子数が3以上のオレフィンを重合すると、立体規則性の高い重合体を得ることができる。

【0011】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0012】本発明のオレフィン重合用触媒は、(A) 20 周期律表第IV族の遷移金属化合物と、(B) ルイス酸またはイオン性化合物と、(C) 下記式(I)で表される有機金属化合物と、(D) 下記式(II)で表されるフェノール誘導体とから形成されている。

【0013】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各成分について具体的に説明する。

(A) 周期律表第IV族の遷移金属化合物

(A) 遷移金属化合物としては、たとえば下記式(II) 1) で表される化合物が挙げられる。

【0014】 $M^1 L^1 \cdots$ (III)

式中、 M^1 は周期律表第IV族の遷移金属原子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

【0015】 x は遷移金属原子 M^1 の原子価であり、遷移金属原子 M^1 に配位する配位子 L^1 の個数を示す。 L^1 は遷移金属原子に配位する配位子を示し、少なくとも1個の L^1 はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の L^1 は、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子である。

【0016】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチ

ルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、炭素原子数が1~20の(ハロゲン化)炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

【0017】上記一般式(III)で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、(置換)アルキレン基、(置換)シリレン基などの2価の結合基を介して結合されていてもよい。このような2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2価の結合基を介して結合されている遷移金属化合物としては後述するような一般式(IV)で表される遷移金属化合物が挙げられる。

【0018】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子 L としては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0019】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0020】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネー

ト、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0021】ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0022】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。このような遷移金属化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(III')で示される。

【0023】 $R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}M^1 \cdots$ (III')

式中、 M^1 は、前記と同様の周期律表第IV族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム原子である。

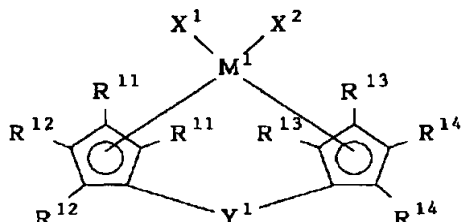
【0024】 R^{11} は、シクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）を示し、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、互いに同一でも異なっているよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）、炭素原子数が1~20の（ハロゲン化）炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示す。

【0025】本発明では上記一般式(III')で示される遷移金属化合物において、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} のうち少なくとも1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である化合物、たとえば R^{11} および R^{12} がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である化合物が好ましく用いられる。また、 R^{11} および R^{12} がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である場合、 R^{13} および R^{14} はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、スルフォネート基、ハロゲン原子または水素原子であることが好ましい。

【0026】以下に、前記一般式(III)で表され、 M^1 がジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノクロ

リド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムフェノキシモノクロリド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（オクチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（メチルエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（メチルプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（エチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルベンジルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（エチルヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シ

クロペンタジエニル) エチルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス (シクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、ビス (インデニル) ジルコニウムビス (p-トルエンスルホナト)、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシクロリド、ビス (メチルエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (メチルブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (メタンスルフォネート)、ビ*



... (IV)

【0030】式中、M¹は、周期律表第IV族の遷移金属原子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。なお、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴が各々2ヶ所に表示されているが、それぞれたとえばR¹¹とR¹³などは、同一の基でもよくまた相異なる基でもよい。Rで示される基のうち同一のサフィックスのものは、それらを継いで、環を形成する場合の好ましい組み合わせを示している。

【0031】炭素原子数が1~20の炭化水素基としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられる。

*ス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど。

【0027】なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は、1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は、1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-, i-, sec-, tert-などの異性体を含む。

【0028】また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置換えた化合物を挙げることできる。2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2価の結合基を介して結合されている遷移金属化合物化合物としては、たとえば下記式 (IV) で表される化合物が挙げられる。

【0029】

【化3】

【0032】これらの炭化水素基が結合して形成する環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、および前記縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基が挙げられる。

【0033】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0034】酸素含有基としてはヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0035】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などが挙げられる。窒素含有基としてはアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミ

ノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0036】リン含有基としてはジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などが挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0037】これらのうち炭素原子数が1～20の炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素原子数が1～4の炭化水素基、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環上の水素原子がメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチルなどのアルキル基で置換された基であることが好ましい。

【0038】 X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。

【0039】炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基およびハロゲン原子としては、前記 R^{11} ～ R^{14} と同様の基および原子を挙げることができる。

【0040】イオウ含有基としては、前記 R^{11} ～ R^{14} と同様の基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が例示できる。

【0041】ケイ素含有基としては、前記 R^{11} ～ R^{14} と同様のケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基が挙げられる。これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

【0042】 Y^1 は、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{15}$ 、 $-P(R^{15})-$ 、 $-P(O)(R^{15})-$ 、 $-BR^{15}$

—または $-A1R^{15}-$ [ただし、 R^{15} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である]を示す。

【0043】炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基として具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基；ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などが挙げられる。

【0044】炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基として具体的には、クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化した基などが挙げられる。

【0045】2価のケイ素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン基；アルキルアリールシリレン基；アリールシリレン基；テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン基；アルキルアリールジシリレン基；アリールジシリレン基などが挙げられる。

【0046】2価のゲルマニウム含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられる。2価のスズ含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基などが挙げられる。

【0047】これらのうち、ジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの置換シリレン基が特に好ましい。また、 R^{15} は、前記 R^{11} ～ R^{14} と同様のハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。

【0048】以下に、前記式(IV)で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウム、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-クロルベンゼンスルホナト)、エチレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-ビス(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピ

10

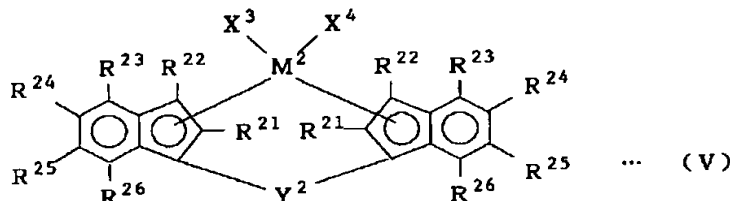
20

30

40

50

リデン-ビス (シクロペンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (インデニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ジメチルシリレン-ビス (4,5,6,7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,4,7-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) *



【0051】式中、 M^2 は周期律表第IV族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 R^{21} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~6の炭化水素基を示し、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基；ビニル、プロペニルなどのアルケニル基などが挙げられる。

【0052】これらのうちインデニル基に結合した炭素原子が1級のアルキル基が好ましく、さらに炭素原子数が1~4のアルキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

【0053】 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{26} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または R^{21} と同様の炭素原子数が1~6の炭化水素基を示す。 R^{23} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が6~16のアリール基を示し、

* (インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (4-メチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (4-メチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドなど。

【0049】また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。前記式 (III) で表される遷移金属化合物として、他の具体的な例としては下記一般式 (IV) または (V) で表される遷移金属化合物がある。

【0050】

【化4】

具体的には、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどが挙げられる。これらのうちフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルであることが好ましい。

【0054】これらのアリール基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどのア

リール基などの炭素原子数が1～20の炭化水素基；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどの有機シリル基で置換されていてもよい。

【0055】 X^3 および X^4 は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、具体的には前記 X^1 および X^2 と同様の原子または基が挙げられる。

【0056】これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数が1～20の炭化水素基であることが好ましい。 Y^2 は、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{15}-$ 、 $-P$

(R^{15}) $-$ 、 $-P(O)$ (R^{15}) $-$ 、 $-BR^{15}-$ または $-AlR^{15}-$ [ただし、 R^{15} は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である] を示し、具体的には、前記 Y^1 と同様の原子または基が挙げられる。

【0057】これらのうち、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることがより好ましい。

【0058】以下に上記一般式 (V) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(α -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(β -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(1-アントリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(2-アントリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(9-アントリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(9-フェナントリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-フルオロフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-クロロフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(m-クロロフェニル) インデニル)} ジルコニウムジ

クロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(o-クロロフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(o, p-ジクロロフェニル) フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-プロモフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-トリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(m-トリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(o-トリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(o, o'-ジメチルフェニル)-1-インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-エチルフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-i-プロピルフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-ベンジルフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-ビフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(m-ビフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-トリメチルシリレンフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-フェニル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ-(i-プロピル) シリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ-(n-ブチル) シリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジシクロヘキシルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル) シリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルイ

ンデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルス
タニレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコ
ニウムジブロミド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2
-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジメチ
ル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェ
ニルインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、rac-
ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルイン
デニル) } ジルコニウムクロリド SO_2Me 、rac-ジメ
チルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニ
ル) } ジルコニウムクロリド OSO_2Me 、rac-ジメチ
ルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
-ビス {1- (2-エチル-4- (β -ナフチル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
-ビス {1- (2-エチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) イン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レン-ビス {1- (2-エチル-4- (5-アセナフチル) インデ
ニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレ
ン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントリル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
-ビス {1- (2-エチル-4- (o-メチルフェニル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
-ビス {1- (2-エチル-4- (m-メチルフェニル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
-ビス {1- (2-エチル-4- (p-メチルフェニル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
-ビス {1- (2-エチル-4- (2,3-ジメチルフェニル) イン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,4-ジメチルフェニル)
インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチル
シリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,5-ジメチルフェニ
ル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ
チルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,4,6-トリメチ
ルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (o-クロ
ロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (m-クロ
ロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (p-クロ
ロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,3-ジ
クロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリ
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (2,6
-ジクロロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジク

[illegible]

ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチル-4-(9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ペンチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(β -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(β -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-ネオペンチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ヘキシル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ヘキシル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、r*

* ac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(4-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

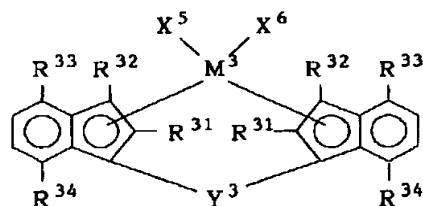
【0059】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。本発明では、炭素原子数が3以上のオレフィンを重合する際には、前記一般式(V)で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として好ましく用いられる。

【0060】このような一般式(V)で表される遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288(1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて製造することができる。

【0061】次に、一般式(VI)で表される遷移金属化合物について説明する。

【0062】

【化5】



... (VI)

【0063】式中、M³は周期律表第IV族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R³¹およびR³²は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、リン含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、具体的には、前記R¹¹~R¹⁴と同様の原子または基が挙げられる。

【0064】これらのうちR³¹は、炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1~3の炭化水素基であることが好ましい。

【0065】R³²は、水素原子または炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1~3の炭化水素基であることが好ましい。

【0066】R³³およびR³⁴は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~20のアルキル基を示し、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどが挙げられる。

【0067】これらのうちR³³は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。X⁵およびX⁶は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、具体的には前記X¹およびX²と同様の原子または基が挙げられる。

【0068】Y³は、炭素原子数が1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-Ge-、-Sn-、-NR¹⁵-、-P(R¹⁵)-、-P(O)(R¹⁵)-、-BR¹⁵-または-AIR¹⁵-〔ただし、R¹⁵は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である〕を示し、具体的には、前記Y¹と同様の原子または基が挙げられる。

【0069】以下に上記一般式(VI)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-

ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-

4-*i*-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、
 rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2, 7-ジメチル-4-エ
 チルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ
 (p-トリル) シリレン-ビス {1- (2, 7-ジメチル-4-*i*-
 プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ
 (p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1- (2, 7-ジメチ
 ル-4-*i*-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリ
 ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-*i*-
 プロピル-7-エチルインデニル) } ジルコニウムジプロミ
 ド
 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-
 エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ
 メチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-*n*-プロ
 ピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ
 チルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-*i*-プロピ
 ルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチ
 ルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-*n*-ブチルイ
 ンデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシ
 リレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-sec-ブチルイ
 ンデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
 レン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-*t*-ブチルインデニ
 ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
 -ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-*n*-ペンチルインデニ
 ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
 -ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-*n*-ヘキシルインデニ
 ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
 -ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-シクロヘキシルインデ
 ニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレ
 ン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-メチルシクロヘキシル
 インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチ
 ルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-トリメチル
 シリルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、
 rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-
 トリメチルシロキシメチルインデニル) } ジルコニウム
 ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-
 トリメチル-4-フェニルエチルインデニル) } ジルコニ
 ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,
 3, 7-トリメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニ
 ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
 -ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-クロロメチルインデニ
 ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン
 -ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニ
 ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (*i*-プロピル)
 シリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-*i*-プロピルイ
 ンデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (*n*-ブチ
 ル) シリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-*i*-プロピ
 ルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (シ
 クロヘキシル) シリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-
 4-*i*-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、
 rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメ

チル-4-*i*-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロ
 リド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-
 トリメチル-4-*t*-ブチルインデニル) } ジルコニウムジ
 クロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-
 トリメチル-4-*t*-ブチルインデニル) } ジルコニウムジ
 クロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-
 トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル) } ジルコニウム
 ジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-
 トリメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジク
 ロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス {1- (2, 3, 7-
 トリメチル-4-*i*-プロピルインデニル) } ジルコニウム
 ジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビ
 ス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-*i*-プロピルインデニ
 ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
 -ビス {1- (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニ
 ル) } ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-
 ビス {1- (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニ
 ル) } ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリ
 レン-ビス {1- (2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルイン
 デニル) } ジルコニウム-ビス (メタンスルホナト)、*r*
 ac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-*i*-プロピ
 ル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (p-フェ
 ニルスルフィナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-
 (2-メチル-3-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニ
 ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
 -ビス {1- (2-メチル-4, 6-ジ-*i*-プロピルインデニ
 ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
 -ビス {1- (2-エチル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデニ
 ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
 -ビス {1- (2-フェニル-4-*i*-プロピル-7-メチルインデ
 ニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレ
 ン-ビス {1- (2-メチルインデニル) } ジルコニウムジ
 クロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2, 4, 7-トリメチル
 インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-イソプロ
 ピリデン-ビス {1- (2, 4, 7-トリメチルインデニル) }
 ジルコニウムジクロリドなど。

【0070】また上記のような化合物中のジルコニウム
 をチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げる
 こともできる。これらの中で、4位に*i*-プロピル、sec-
 ブチル、tert-ブチル基などの分岐アルキル基を有する
 ものが、特に好ましい。

【0071】本発明では、炭素原子数が3以上のオレフ
 インを重合する際には、前記一般式 (VI) で表される遷
 移金属化合物のラセミ体が触媒成分として好ましく用い
 られる。上記のような一般式 (VI) で表される遷移金属
 化合物は、インデン誘導体から既知の方法たとえば特開
 平 4-268307号公報に記載されている方法により
 合成することができる。

【0072】また、本発明では、(A) 遷移金属化合物
 として下記式 (VII) で表される化合物を用いることも

できる。

$L^2 M^2 X^3$; ... (VII)

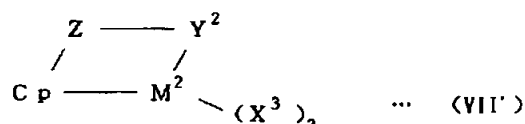
式中、 M^2 は周期律表第IV族の遷移金属原子を示す。

【0073】 L^2 は、非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属 M^2 活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、 X^3 は、互いに同一でも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子または20個以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、シリル基もしくはゲルミル基である。

【0074】このような一般式 (VII) で表される化合物のうちでは、下記式 (VII') で表される化合物が好ましい。

【0075】

【化6】



【0076】式中、 M^2 は周期律表第IV族の遷移金属原子を示し、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 $C p$ は、 M^2 に π 結合しており、かつ置換基 Z を有する置換シクロペンタジエニル基またはその誘導体を示す。

【0077】 Z は、酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期律表第IVA族の元素を含む配位子を示し、たとえば $-Si(R^1)_2-$ 、 $-C(R^1)_2-$ 、 $-Si(R^1)_2Si(R^1)_2-$ 、 $-C(R^1)_2C(R^1)_2-$ 、 $-C(R^1)_2C(R^1)_2C(R^1)_2-$ 、 $-C(R^1)_2C(R^1)_2C(R^1)_2C(R^1)_2-$ 、 $-C(R^1)_2C(R^1)_2C(R^1)_2C(R^1)_2C(R^1)_2-$ 、 $-C(R^1)_2C(R^1)_2C(R^1)_2C(R^1)_2C(R^1)_2C(R^1)_2-$ 、 $-Ge(R^1)_2-$ などである。

【0078】 Y^2 は、窒素原子、リン原子、酸素原子またはイオウ原子を含む配位子を示し、たとえば $-N(R^1)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-P(R^1)_2-$ などである。また Z と Y^2 とで縮合環を形成してもよい。

【0079】上記 R^1 は水素原子または20個までの非水素原子をもつアルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール基またびそれらの組合せから選ばれた基であり、 R^1 は炭素原子数1~10のアルキル、炭素原子数6~10のアリール基若しくは炭素原子数7~10のアラルキル基であるか、または1個若しくはそれ以上の R^1 と30個までの非水素原子の縮合環系を形成してもよい。

【0080】以下に上記一般式 (VII') で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド)

(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-メチレンチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジクロリド、(ベンジルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(フェニルホスフィド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジルなど。

【0081】(B) ルイス酸またはイオン性化合物
ルイス酸またはイオン性化合物としては、たとえばホウ素原子を含有するルイス酸またはイオン性化合物が挙げられる。

【0082】ホウ素原子を含有するルイス酸としては、下記一般式 (VIII) で表される化合物が例示できる。

BR_3 ; ... (VIII)

但し、上記式 (VIII) において R は、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。

【0083】上記一般式 (VIII) で表される化合物として具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。これらのうちではトリス (ペンタフルオロフェニル) ボロンが好ましい。

【0084】ホウ素原子を含有するイオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアルリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。

【0085】具体的には、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ (p-トリル) ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (o, p-ジメチルフェニル) ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ (m, m-ジメチルフェニル) ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ (p-トリフルオロメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素などが挙げられ、N,N-ジアルキルアニリニウム塩としては、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、N,N-ジエチル

アニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられ、ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえばジ (1-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられ、トリアリールホスフォニウム塩、たとえばトリフェニルホスフォニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (メチルフェニル) ホスフォニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (ジメチルフェニル) ホスフォニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

【0086】ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートも挙げることができる。

【0087】また、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として以下のような化合物も例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ (n-ブチル) アンモニウムであるがこれに限定されない。)

アニオンの塩、たとえばビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ウンデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカクロロデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカクロロドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレートなど；ボラン、カルボラン錯化合物、カルボランアニオンの塩、たとえばデカボラン (14)、7,8-ジカルバウンデカボラン (13)、2,7-ジカルバウンデカボラン (13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (14)、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7-カルバウンデカボレート (13)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレー

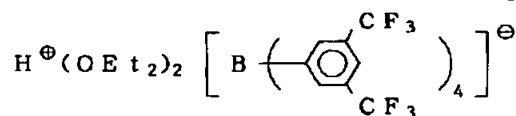
ト、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなど；カルボラン、カルボランの塩、たとえば4-カルバノナボラン (14)、1,3-ジカルバノナボラン (13)、6,9-ジカルバデカボラン (14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボランなど、さらに、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、以下のような化合物も例示できる。

(なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ (n-ブチル) アンモニウムであるがこれに限定されない。)

金属カルボランの塩および金属ボランアニオン、たとえばトリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (鉄酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケレート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) キュブレート (銅酸塩) (II I)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) アウレート (金属塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロメート (クロム酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドジカルバドデカボレート) コバルテート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケレート (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロメート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガネート (I V)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバ

ルテート (III)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケレート (IV) などが挙げられる。

【0088】さらにイオン性化合物として、下記のような*



$H^+ (OEt)_3 [(3,5\text{-ジトリフルオロメチルフェニル})_4 \text{ボロン}]^-$

【0090】および前記ホウ素化合物のトリアルキルアンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスホニウム塩、ならびにトリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体。

【0091】上記のようなルイス酸またはイオン性化合物は、単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

(C) 有機金属化合物

有機金属化合物 (C) は下記式 (I) で表される化合物である。

【0092】 $MR^1R^2R^3 \dots (I)$

式中、Mは周期律表第III族の原子であり、具体的には、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムまたはタリウムを示し、好ましくはアルミニウムである。

【0093】 R^1 は炭素原子数が2以上のアルキル基またはアリール基を示し、具体的には、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が2~20のアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどの炭素原子数が6~20のアリール基が挙げられる。

【0094】 R^2 および R^3 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が2以上のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、水素原子またはハロゲン原子を示し、具体的には、前記 R^1 と同様の、炭素原子数が2~20のアルキル基；前記 R^1 と同様の、炭素原子数が6~20のアリール基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどの炭素原子数が1~20のアルコキシ基が挙げられる。

【0095】ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。このような前記式 (I) で表される有機金属化合物として具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアル

*な化合物を挙げることでもできる。次式で表されるホウ素化合物

【0089】

【化7】

※ミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのアルキルアルミニウムヒドリドなどが挙げられる。

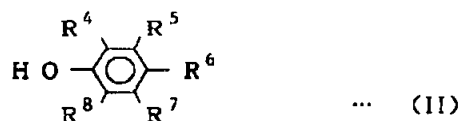
【0096】このような有機金属化合物は、単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

(D) フェノール誘導体

フェノール誘導体 (D) は、下記式 (II) で表される化合物である。

【0097】

【化8】



【0098】式中、 $R^4 \sim R^8$ は互いに同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアリールシリル基、水素原子またはハロゲン原子を示し、具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が1~20のアルキル基；前記 R^1 と同様の、炭素原子数が6~20のアリール基；前記 R^2 および R^3 と同様の、炭素原子数が1~20のアルコキシ基；前記 R^2 および R^3 と同様の、炭素原子数が7~20のアリーロキシ基；トリフェニルシリルなどのトリアリールシリル基；前記 R^2 および R^3 と同様の、ハロゲン原子が挙げられる。

【0099】このような前記式 (II) で表されるフェノール誘導体として具体的には、以下のような化合物が挙げられる。2-*t*-ブチルフェノールなどのモノアルキル置換フェノール；2,6-ジメチルフェノール、2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、3,5-ジ-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2-*t*-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジイソ

プロピルフェノールなどのジアルキル置換フェノール；2,6-ジメチル-4-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ブチルフェノール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2-メチル-4,6-ジノニルフェノール、2,6-ジイソプロピル-4-メチルフェノールなどのトリアルキル置換フェノール；2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、4-フェニルフェノールなどのモノアリール置換フェノール；2,6-ジフェニルフェノールなどのジアリール置換フェノール；2,6-ジメチル-4-フェニルフェノールなどのジアルキルモノアリール置換フェノール；2,6-ジフェニル-4-メチルフェノールなどのモノアルキルジアリール置換フェノール；2-*t*-ブチル-4-メトキシフェノールなどのモノアルキルモノアルコキシ置換フェノール；2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシフェノールなどのジアルキルモノアルコキシ置換フェノール；2-フェニル-4-メトキシフェノールなどのモノアリールモノアルコキシ置換フェノール；2,6-ジ-トリフェニルシリルフェノールなどのジ(トリアルリールシリル)置換フェノール；2,6-ジ-トリフェニルシリル-4-メチルフェノールなどのアルキルジ(トリアルリールシリル)置換フェノールなど。

【0100】これらの中では、 R^4 、 R^6 および R^8 のうち少なくとも1個が炭素原子数1～12の炭化水素基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。このようなフェノール誘導体は、単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

【0101】本発明において(C)有機金属化合物および(D)フェノール誘導体は、スカベンジャーとして用いられる。この、(C)有機金属化合物および(D)フェノール誘導体は、高濃度であっても重合活性を低下させることが少なく、したがって広い濃度範囲で高い重合活性を発現させることができる。このため(C)有機金属化合物および(D)フェノール誘導体を含むオレフィン重合用触媒は、重合活性のコントロールが容易である。

【0102】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような(A)遷移金属化合物、(B)ルイス酸またはイオン性化合物、(C)有機金属化合物、(D)フェノール誘導体の一部または全部を下記のような担体に担持した固体触媒として使用することもできる。

【0103】(E)担体

(E)担体としては、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が10～300 μ m、好ましくは20～200 μ mの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 などまたはこれらの混合物、たとえば SiO_2 - MgO 、 SiO_2 - Al_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 、 SiO_2 - V_2O_5 、 S

iO_2 - Cr_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 - MgO などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0104】なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0105】このような(E)担体はその種類および製法により性状は異なるが、本発明で好ましく用いられる担体は、比表面積が50～1000 m^2/g 、好ましくは100～700 m^2/g であり、細孔容積が0.3～2.5 cm^3/g であることが望ましい。該担体は、必要に応じて100～1000 $^{\circ}C$ 、好ましくは150～700 $^{\circ}C$ で焼成して用いられる。

【0106】さらに、(E)担体としては、粒径が10～300 μ mである有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14の α -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

【0107】オレフィン重合用触媒

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記のような

(A)遷移金属化合物、(B)ルイス酸またはイオン性化合物、(C)有機金属化合物および(D)フェノール誘導体から形成されている。

【0108】前記各成分は重合器に個別に供給してもよく、また前記各成分から選ばれる任意の2成分以上を予め重合器外で接触させてから重合器に供給してもよい。この場合、(A)遷移金属化合物と、(B)ルイス酸またはイオン性化合物とを予め重合器外で接触させて予備接触触媒を調製した後、該予備接触触媒と、(C)有機金属化合物および(D)フェノール誘導体を重合器に供給することが好ましい。

【0109】前記各成分を重合器に別個に供給する場合には、供給順序は特に限定されないが、(C)有機金属化合物、(D)フェノール誘導体、(A)遷移金属化合物、(B)ルイス酸またはイオン性化合物の順序で供給することが好ましい。また、前記のように予備接触触媒を調製した場合には、供給順序は特に限定されないが、(C)有機金属化合物、(D)フェノール誘導体、予備接触触媒の順序で重合器に供給することが好ましい。

【0110】予備接触触媒を調製するときには、アルキルリチウム化合物、アルキルマグネシウム化合物、アルキルアルミニウム化合物などの周期律表第I～III族の有機金属化合物を用いることができる。

【0111】アルキルリチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウムなどが挙げられる。アルキルマグネシウム化合物としては、メチルマグネシウムクロリド、メチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミドなどが挙げられる。

【0112】アルキルアルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリアイソプロピルアルミニウム、トリアイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウム、トリデシルアルミニウムなどが挙げられる。

【0113】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記各成分の一部または全部が前記(E)担体に担持された固体触媒であってもよく、前記固体触媒(成分)にオレフィンが予備重合された予備重合触媒であってもよい。

【0114】固体触媒(成分)は、たとえば前記(E)担体と(A)遷移金属化合物および/または(B)ルイス酸またはイオン性化合物、必要に応じて(C)有機金属化合物および/または(D)フェノール誘導体を不活性溶媒中で混合接触させることにより調製することができる。また、予備重合触媒は、たとえば前記(A)遷移金属化合物、(B)ルイス酸またはイオン性化合物および(E)担体、必要に応じて(C)有機金属化合物および/または(D)フェノール誘導体の存在下、不活性炭化水素溶媒中にオレフィンを導入することにより調製することができる。なお、固体触媒(成分)、予備重合触媒の調製時に(C)有機金属化合物および/または

(D)フェノール誘導体を用いなかった場合には、

(C)有機金属化合物および/または(D)フェノール誘導体は、固体触媒(成分)または予備重合触媒とともに重合器に添加される。

【0115】図1に、本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。本発明のオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2~20の α -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素原子数が3~20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどが挙げられる。

【0116】オレフィンの重合方法

本発明では、オレフィンの重合は、気相重合法あるいは懸濁重合法、溶液重合法などの液相重合法のいずれでも行うことができる。重合溶媒としては、不活性炭化水素を用いることができ、オレフィン自体を溶媒とすることもできる。

【0117】このような不活性炭化水素溶媒として具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが挙げられる。これら不活性炭化水素媒体のうち脂肪族系炭化水素、脂環族系炭化水素、石油留分などが好ましい。

【0118】重合に際して、(A)遷移金属化合物は、重合系内の(A)遷移金属化合物中の遷移金属原子の濃度として、重合容積1リットル当たり 10^{-3} ~ 10^{-2} グラム原子、好ましくは 10^{-4} ~ 10^{-3} グラム原子となるような量で用いられる。(B)ルイス酸またはイオン性化合物は、(B)ルイス酸またはイオン性化合物と(A)遷移金属化合物とのモル比〔(B)/(A)〕が、0.01~10、好ましくは0.5~5の範囲となるような量で用いられる。有機金属化合物(C)は、該(C)有機金属化合物中の周期律表第III族の原子(M)と、

(A)遷移金属化合物中の遷移金属との原子比(M/遷移金属)が、通常5~50000、好ましくは10~20000の範囲となるような量で用いられる。(D)フェノール誘導体は、(C)有機金属化合物1モルに対し、0.1~2.9モル、好ましくは0.4~2.5モル、特に好ましくは0.7~2モルの範囲となるように用いられる。なお、(D)フェノール誘導体を(C)有機金属化合物1モルに対し0.7モル以上の量で用いる場合には、(C)有機金属化合物として、前記式(I)における R^2 および R^3 のうち少なくとも一方が炭素原子数が2以上のアルキル基またはアリール基である化合物を用いることが好ましい。

【0119】重合温度は、通常-50~200℃、好ましくは0~180℃の範囲であり、重合圧力は、通常常圧ないし100kg/cm²、好ましくは常圧~50kg/cm²の条件下である。

【0120】重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方式においても行うことができ、さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0121】

【発明の効果】本発明のオレフィン重合用触媒は、

(A)遷移金属化合物と、(B)ルイス酸またはイオン性化合物と、(C)特定の有機金属化合物と、(D)特定のフェノール誘導体から形成されているのでオレフィ

ン重合活性が高い。また、前記(C)有機金属化合物および(D)フェノール誘導体は広い濃度範囲で高活性を発現させることができるため、重合活性のコントロールが容易である。さらに、本発明のオレフィン重合用触媒は、分子量が高い重合体を得ることができ、炭素原子数が3以上のオレフィンを重合すると、立体規則性の高い重合体を得ることができる。

【0122】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0123】

【実施例1】十分に窒素で置換した30mlのガラス製容器にトルエン5mlを装入し、これにトリエチルアルミニウムを0.0125ミリモル、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドを0.00125ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.0025ミリモル、この順序で加えて5分間攪拌し予備接触触媒(a-1)を調製した。

【0124】上記とは別に、十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、プロピレンを200N-リットル/時間の量で流通させ、50℃で20分間保持させておいた。これに、トリイソブチルアルミニウムを0.125ミリモル添加し、次いで、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを0.1ミリモル添加した。5分後、上記、予備接触触媒(a-1)を全量加え重合を開始した。プロピレンガスを200N-リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で30分間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー24.32gが得られた。得られたポリマーのDSC測定によるT_mは129.8℃であり、極限粘度[η]は0.45dl/gであった。

【0125】

【比較例1】実施例1において、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にしてポリマーを得た。結果を表1に示す。

【0126】

【実施例2】実施例1において、トリイソブチルアルミ*

*ニウムの添加量を0.125ミリモルから1.25ミリモルにし、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールの添加量を0.1ミリモルから1.23ミリモルにしたこと以外は、実施例1と同様にしてポリマーを得た。結果を表1に示す。

【0127】

【実施例3】実施例1において、トリイソブチルアルミニウムの添加量を0.125ミリモルから1.25ミリモルにし、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールの添加量を0.1ミリモルから2.45ミリモルにしたこと以外は、実施例1と同様にしてポリマーを得た。結果を表1に示す。

【0128】

【実施例4】実施例1において、トリイソブチルアルミニウムの添加量を0.125ミリモルから1.25ミリモルにし、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを0.1ミリモル添加する代わりに2-*t*-ブチル-4,6-ジメチルフェノールを2.45ミリモル添加したこと以外は、実施例1と同様にしてポリマーを得た。結果を表1に示す。

【0129】

【実施例5】実施例1において、トリイソブチルアルミニウムを0.125ミリモル添加する代わりにトリエチルアルミニウムを1.25ミリモル添加し、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールの添加量を0.1ミリモルから2.45ミリモルにしたこと以外は、実施例1と同様にしてポリマーを得た。結果を表1に示す。

【0130】

【比較例2】実施例1において、トリイソブチルアルミニウムの添加量を0.125ミリモルから1.25ミリモルにし、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にしてポリマーを得た。結果を表1に示す。

【0131】

【比較例3】実施例1において、トリイソブチルアルミニウムを0.125ミリモル添加する代わりにトリエチルアルミニウムを1.25ミリモル添加し、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にしてポリマーを得た。結果を表1に示す。

【0132】

【表1】

表 1

	有機金属化合物 種 類	量 (mmol)	フェノール 種 類	誘導体 量 (mmol)	ポリマー 収量 (g)	T _m (℃)	[η] (dl/g)
実施例 1	TIBA	0.125	DTBMP	0.1	24.32	129.8	0.45
比較例 1	TIBA	0.125	不使用	0	17.48	123.3	0.38
実施例 2	TIBA	1.25	DTBMP	1.23	26.54	—	—
実施例 3	TIBA	1.25	DTBMP	2.45	19.88	—	—
実施例 4	TIBA	1.25	TBDMP	2.45	19.37	—	—
実施例 5	TEA	1.25	DTBMP	2.45	13.35	—	—
比較例 2	TIBA	1.25	不使用	0	5.79	—	—
比較例 3	TEA	1.25	不使用	0	0.18	—	—

TIBA : トリイソブチルアルミニウム

TEA : トリエチルアルミニウム

DTBMP : 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールTBDMP : 2-*t*-ブチル-4,6-ジメチルフェノール

【0133】

【実施例6】十分に窒素で置換した30mlのガラス製容器にトルエン5mlを装入し、これにトリエチルアルミニウムを0.005ミリモル、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリドを0.0005ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート

を0.001ミリモル、この順序で加えて5分間攪拌し予備接触触媒 (a-2) を調製した。

【0134】上記とは別に、十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、プロピレンを200N-リットル/時間の量で流通させ、50℃で20分間保持させておいた。これに、トリイソブチルアルミニウムを0.125ミリモル添加し、次いで、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを0.1ミリモル添加した。5分後、上記、予備接触*

*触媒 (a-2) を全量加え重合を開始した。プロピレンガスを200N-リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で30分間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー4.51gが得られた。得られたポリマーのDSC測定によるT_mは156.7℃であり、極限粘度[η]は2.53dl/gであった。

【0135】

【比較例4】実施例6において、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを添加しなかったこと以外は、実施例6と同様にしてポリマーを得た。結果を表2に示す。

【0136】

【表2】

表 2

	有機金属化合物 種 類	量 (mmol)	フェノール 種 類	誘導体 量 (mmol)	ポリマー 収量 (g)	T _m (℃)	[η] (dl/g)
実施例 8	TIBA	0.125	DTBMP	0.1	4.51	156.7	2.53
比較例 4	TIBA	0.125	不使用	0	3.53	154.0	1.95

【0137】

【実施例7】十分に窒素で置換した30mlのガラス製容器にトルエン5mlを装入し、これにトリエチルアルミニウムを0.005ミリモル、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリドを0.0005ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを0.001ミリモル、この順序で加えて5分間攪拌し予備接触触媒 (a-3) を調製した。

【0138】上記とは別に、十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン240mlを装入し、次いで、1-オクテン10mlを装入し

た。これにエチレンを200N-リットル/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、トリエチルアルミニウムを0.25ミリモル添加し、次いで、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを0.45ミリモル添加した。5分後、上記、予備接触触媒 (a-3) を全量加え重合を開始した。エチレンガスを200N-リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で10分間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、130℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー17.21gが得られた。得られたポリマーのメルトフローレート (MFR)

は5.7g/10分であり、密度は0.871g/cm³であった。

【0139】

【比較例5】実施例7において、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを添加しなかったこと以外は、実施例7と同様にしてポリマーを得た。結果を表3に示す。

【0140】

【実施例8】実施例7において、重合器に添加するトリエチルアルミニウム0.25ミリモルの代わりにトリイソブチルアルミニウムを1.25ミリモル添加し、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールの添加量を0.45ミリモルから1.23ミリモルにしたこと以外は、実施例7と同様にしてポリマーを得た。結果を表3に示す。

【0141】

【実施例9】実施例7において、重合器に添加するトリエチルアルミニウム0.25ミリモルの代わりにトリイソブチルアルミニウムを1.25ミリモル添加し、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールの添加量を0.45ミリモルから2.45ミリモルにしたこと以外は、実施例7と同様にしてポリマーを得た。結果を表3に示す。

【0142】

20

*

表 3

	有機金属化合物		誘導体		ポリマー 収量 (g)	MFR g/10分	密 度 g/cm ³
	種 類	量 (mmol)	種 類	量 (mmol)			
実施例 7	TEA	0.25	DTBMP	0.45	17.21	5.7	0.871
比較例 5	TEA	0.25	不使用	0	11.64	>100	0.875
実施例 8	TIBA	1.25	DTBMP	1.23	18.87	5.1	0.873
実施例 9	TIBA	1.25	DTBMP	2.45	17.24	9.8	0.874
実施例 10	TEA	1.25	DTBMP	2.45	17.61	6.7	0.874
比較例 6	TIBA	1.25	不使用	0	13.84	20.6	0.873
比較例 7	TEA	1.25	不使用	0	7.54	>100	0.874

【0146】

【実施例11】十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン2400mlを装入し、次いで、1-オクテン10mlを装入した。これにエチレンを200N-リットル/時間の量で流通させ、75℃で10分間放置した。これに、トリエチルアルミニウムを0.25ミリモル添加し、次いで、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを0.45ミリモル添加し5分間保持した。これに、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチルを0.0005ミリモル、引き続き、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.001ミリモル加え重合を開始した。エチレンガスを200N-リットル/時間の量で※

40

*【実施例10】実施例7において、重合器に添加するトリエチルアルミニウムを0.25ミリモルから1.25ミリモルにし、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールの添加量を0.45ミリモルから2.45ミリモルにしたこと以外は、実施例7と同様にしてポリマーを得た。結果を表3に示す。

【0143】

【比較例6】実施例7において、重合器に添加するトリエチルアルミニウム0.25ミリモルの代わりにトリイソブチルアルミニウムを1.25ミリモル添加し、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを添加しなかったこと以外は、実施例7と同様にしてポリマーを得た。結果を表3に示す。

【0144】

【比較例7】実施例7において、重合器に添加するトリエチルアルミニウムを0.25ミリモルから1.25ミリモルにし、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを添加しなかったこと以外は、実施例7と同様にしてポリマーを得た。結果を表3に示す。

【0145】

【表3】

※連続的に供給し、常圧下、75℃で10分間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、130℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー16.34gが得られた。得られたポリマーのMFRは5.4g/10分であり、密度は0.873g/cm³であった。

【0147】

【比較例8】実施例11において、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを添加しなかったこと以外は、実施例11と同様にしてポリマーを得た。結果を表4に示す。

【0148】

【表4】

表 4

	有機金属化合物 種 類	量 (mmol)	7-1-4 誘導体 種 類	量 (mmol)	ポリマー 収量 (g)	MFR g/10分	密度 g/cm ³
実施例11	TEA	0.25	DTBMP	0.45	16.34	5.4	0.873
比較例8	TEA	0.25	不使用	0	9.95	>100	0.874

【0149】

【実施例12】十分に窒素で置換した30mlのガラス製容器にトルエン5mlを装入し、これにトリエチルアルミニウムを0.005ミリモル、ビス (1,3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドを0.0005ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート0.001ミリモル、この順序で加えて5分間攪拌し予備接触触媒 (a-4) を調製した。

【0150】上記とは別に、十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、エチレンを80N-リットル/時間、プロピレンを120N-リットル/時間の量で流通させ、50℃で20分間保持させておいた。これに、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル添加し、次いで、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを0.95ミリモル添加した。5分後、上記、予備接触触媒 (a-4) を全量加え重合を開始した。エチレンガスを80N-リットル/時間、プロピレンガスを120N-リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で30分間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、130℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー5.02gが得られた。得られたポリマーのエチレン含量は78.1モル%であり、RSVは1.87dl/gであった。

* 【0151】

【実施例13】実施例12において、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル添加する代わりにトリエチルアルミニウムを0.5ミリモル添加したこと以外は、実施例12と同様にしてポリマーを得た。結果を表5に示す。

【0152】

【比較例9】実施例12において、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを添加しなかったこと以外は、実施例12と同様にしてポリマーを得た。結果を表5に示す。

【0153】

【比較例10】実施例12において、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル添加する代わりにトリエチルアルミニウムを0.5ミリモル添加し、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを添加しなかったこと以外は、実施例12と同様にしてポリマーを得た。結果を表5に示す。

【0154】

【比較例11】実施例12において、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル添加する代わりにトリメチルアルミニウムを0.5ミリモル添加したこと以外は、実施例12と同様にしてポリマーを得た。結果を表5に示す。

【0155】

【表5】

*
表 5

	有機金属化合物 種 類	量 (mmol)	7-1-4 誘導体 種 類	量 (mmol)	ポリマー 収量 (g)	エチレン 含量 (モル%)	RSV (dl/g)
実施例12	TIBA	0.5	DTBMP	0.95	5.02	78.1	1.87
実施例13	TEA	0.5	DTBMP	0.95	4.93	77.7	2.01
比較例9	TIBA	0.5	不使用	0	0.84	78.3	1.43
比較例10	TEA	0.5	不使用	0	0.10	77.9	1.20
比較例11	TMA	0.5	DTBMP	0.95	0.48	78.0	1.38

TMA : トリメチルアルミニウム

【図面の簡単な説明】

※示す説明図である。

【図1】本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程を※

【図 1】

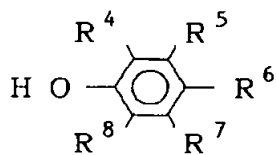
(A) 遷移金属成分

周期率表第IV族の
遷移金属化合物

(B) 有機金属成分

$M R^1 R^2 R^3$

M : 周期律表第Ⅲ族の原子
 R^1 : 炭素数 2 以上のアルキル基
 R^2, R^3 : 炭素数 2 以上のアルキル基、
 水素原子



$R^4 \sim R^8$: アルキル基、水素原子

ルイス酸または
イオン性化合物

オレフィン